

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/024650 A1

(51)国際特許分類: C04B 35/565

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/011712

(22)国際出願日: 2003年9月12日 (12.09.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-267824 2002年9月13日 (13.09.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 透 (SUZUKI,Tohru) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市

千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).

千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 目 義雄 (SAKKA,Yoshio) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74)代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA,Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): US.

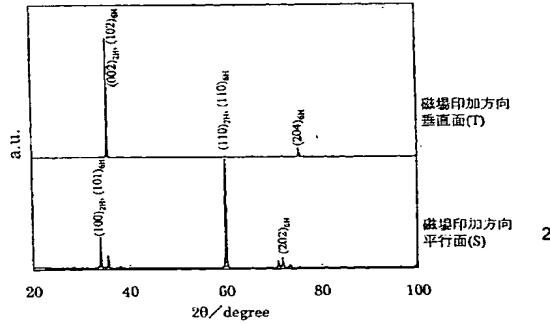
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: ORIENTED SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54)発明の名称: 配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法



1...PLANE PERPENDICULAR TO DIRECTION OF MAGNETIC FIELD APPLICATION (T)
2...PLANE PARALLEL WITH DIRECTION OF MAGNETIC FIELD APPLICATION (S)

(57)Abstract: A novel oriented silicon carbide sintered compact, wherein α silicon carbide is orientated in an arbitrary direction and crystal orientation is controlled to an arbitrary direction; and a method for preparing the oriented silicon carbide sintered compact which comprises mixing α silicon carbide particles with a solvent to form an α silicon carbide slurry, solidifying the slurry, molding the resultant solid, followed by sintering, wherein the solidification, molding and sintering are carried out in a magnetic field of 1 T or higher.

(57)要約: α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを1T以上の磁場中で固化成形し、焼結することで、 α 型炭化ケイ素が任意の方向に配向されている配向性炭化ケイ素焼結体で、任意の方向に結晶配向が制御された新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法とする。

WO 2004/024650 A1

明細書

配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法

技術分野

この出願の発明は、配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、結晶配向が制御された組織を有する新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法に関するものである。

背景技術

炭化ケイ素は、高熱伝導性および耐熱性を有し、また強度、硬度および耐磨耗性を兼ね揃えた材料であり、耐火物、研磨材、冶金用材料等として広く使用されている。たとえば、原子炉粒子燃料用被覆材や、ごみ焼却炉の内張り材等の特殊な用途にも使用されている。

そして、金属や他の非酸化物系セラミックスに比べて酸化等の化学的侵食に耐え得るため、高温構造用材料として、各種のつば、窯炉焼成用部品、メカニカルシール、熱交換器伝熱管等にも使用されている。

また、電磁気的特性からは、発熱体などとして使用され、さらにはバンドギャップが大きいことから高温での半導体としてその利用が注目され、研究開発が進められている。

このように多岐にわたる分野で利用されている炭化ケイ素に関し、近年になって、ペリリアを添加した炭化ケイ素焼結体が電気絶縁性を示すことが見出され、従来知られていた高熱伝導性とこの電気絶縁性を併せ持つ炭化ケイ素が得られるようになった。この高熱伝導絶縁性ペリリア添加炭化ケイ素は、炭化ケイ素の熱膨張係数がシリコンに近く、シリコン半導体チップを直接マウントすることが可能となるため、放電性と電気絶縁性が同時に要求されるL S I やレーザーダイオードの放熱基板

等として既に使用されている。

一方で、炭化ケイ素を含むセラミックスは、一般に、その微構造を制御することで、韌性、強度等の特性を向上させることができあり、セラミックスの結晶方向をある一定方向に配向させることで、特性に異方性を持たせたり、あるいは特性を改善する研究開発が盛んに行われてきている。

たとえば、炭化ケイ素に関しては、特開平9-175870号公報に、反応焼結により炭化ケイ素の合成を行なう際に、ゾーン焼結を導入することにより、配向性があり強度と韌性に優れた炭化ケイ素が得られることが開示されている。しかしながら、この方法では、遊離Siが含まれてしまうため、得られる炭化ケイ素の高温強度が低下するという問題があった。また、特開平11-79845号公報には、炭化ケイ素粉末、焼結助剤、炭化ケイ素柱状粒子からなる混練物を、押出成形、テープ成形等のせん断力を加える成形法により成形して成形体中の柱状粒子を一方向に配向させ、さらに焼成時に柱状粒子を種結晶として粒成長させて配向させることにより、配向した柱状組織を有する炭化ケイ素材料を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、混練物にせん断力を加える成形法のために得られる炭化ケイ素の形状が限定され、配向方向も任意に設定することができないという欠点があった。さらに、Michael D. Sacksらは、J. Am. Ceram. Soc., 79 [6] 1611 (1996)において、平板状炭化ケイ素を含む炭化ケイ素スラリーを鋳込み成形して得た成形体を焼結することにより、配向性のある炭化ケイ素が得られることを報告している。しかしながら、この方法においても、炭化ケイ素は鋳込み成形方向という特定方向のみに配向するので、配向方向が限定されてしまうという問題は残されたままであった。また、球状の粒子のみを用いた配向制御は従来の方法では行うことができなかった。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、結晶配向が制御された組織を有す

る新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法を提供することを課題としている。

発明の開示

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする配向性炭化ケイ素を提供する。

そして、第2には、この出願の発明は、磁場の印加により配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする上記の配向性炭化ケイ素焼結体を提供する。

また、この出願の発明は、第3には、 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを1T以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供し、第4には、その α 型炭化ケイ素粒子の形状が、球状であることを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

この出願の発明者らは、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛等の酸化物系の非強磁性体セラミックスの製造に際し、強磁場を印加することにより、結晶配向させることができること（特願2001-144049）を既に見出している。そしてこの出願の発明においては、磁化率が非常に小さいために従来はその磁気異方性は無視できるものとして扱われてきた α -炭化ケイ素に着目し、酸化物系の非強磁性体のみに限定されず、強磁場による炭化ケイ素の配向制御が可能であることを見出し、この出願の発明に至ったものである。

同じ α 型炭化ケイ素でも非常に多くの多形（2H、4H、6H、15Rなど）が存在し、その様子も単純でなく複数の多形が混在することが

多く、焼結中に変態もするので配向制御が難しいとの従来の知見からすれば、この出願の発明は全く想定できないものであり、予期できなかつたものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例における磁場印加方向とスリップキャスト方向を示した図である。

図 2 は、実施例で得られた配向性炭化ケイ素焼結体の X 線回折測定結果を例示した図である。

図 3 は、比較例における磁場印加方向とスリップキャスト方向、および得られた配向性炭化ケイ素焼結体の X 線回折測定結果を例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について詳しく説明する。

まず、この出願の発明が提供する配向性炭化ケイ素の製造方法は、 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを 1 T 以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴としている。

原料としての α 型炭化ケイ素は、結晶構造が六方晶系であって、非常に小さいが磁気異方性を有する材料である。この α 型炭化ケイ素粒子としては、大きさが $1 \mu m$ 以下のものを用いることが好ましい。 α 型炭化ケイ素粒子として平板状のものを用いることも可能ではあるが、この出願の発明においては板状結晶を粒成長の種として用いる必要がなく、また、等軸粒からなる微細組織の炭化ケイ素を得る場合には、球状のものを用いることが好ましい。もちろん、ここでいう球状とは厳密な意味での球ではなく、板状のものに比べて全体として球とみることがで

きる形状を意味し、微視的にはやや角張っているものであってもよい。

溶媒としては、水あるいは非水系のエタノール等のアルコール、エーテル等の有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒等を用いることができる。

以上の α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合してスラリーを調整する。このスラリーの濃度や電解質の濃度については、 α 型炭化ケイ素粒子の粒径や溶媒の種類、次工程の成形の手法等を考慮して定めることができる。また、このスラリーには、各種の焼結助剤等を添加することができる。この場合のスラリーpHについては、pH 9以上を一般的な目安とすることができる。たとえば水性スラリーとしてpH 9～12程度の範囲である。

次いで、このスラリーを、磁場中で固化成形する。磁場は、磁気異方性の小さい α 型炭化ケイ素を配向させるためにある程度の強度を必要とする。強磁場は、近年の超伝導マグネットの発達により、液体ヘリウムを使用せずに比較的簡単に得ることができ、非磁性物質であっても外界から及ぼされる無視できないエネルギーとして磁場が作用することになる。このような磁場の目安としては1T以上、より好ましくは5T以上、たとえば10T程度することが望ましい。また、磁場の印加方向については、任意の方向を選択することができる。成形の方向や形状に限定されることなく、磁場の印加方法に対応した配向方向とすることができる。

また、成形には各種の手法を利用することができる。たとえば、スリップキャスト、ゲルキャスト、プレッシャーフィルトレーション、テープキャスト、電気泳動堆積等のコロイドプロセスが好適な手法として例示される。

そして、得られた成形体を焼結することで、配向性炭化ケイ素を得ることができる。この焼結は、所望の配向性炭化ケイ素の形状や組織等に応じて様々な焼結方法や焼結条件を考慮することができる。焼結助剤を使用することもできる。たとえば、焼結の条件としては、焼結助剤によ

り異なるが不活性ガス雰囲気中、1800～2300℃の温度範囲で、1～3時間程度とすることが例示される。この焼結により、組織の緻密化と粒成長過程での配向が促進されることになる。

このようにして得られるこの出願の発明の配向性炭化ケイ素は、 α 型炭化ケイ素が任意の方向に配向制御されており、強度と韌性が同時に高められ、また熱伝導度が大幅に向上されることになる。また、等軸粒からなる微細組織のものとすることもできるので、強度や韌性がより高められ、これらの特性の方向依存性を少なくすることができる。さらには、特定方向への粒成長が抑制されているので、高温でも安定した特性を得ることができる。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

実 施 例

(実施例)

平均粒径0.5μmの α -炭化ケイ素粉末100重量部に、焼結助剤として平均粒径0.5μmのアルミナを4.3重量部の割合で混合し、固相濃度30v○1%となるように秤量してpH1.0に調整した水溶液中に分散させてスラリーを作製した。このとき、弱く凝集した粒子を再分散させるために、スターラーで分散させながら超音波攪拌した。このスラリーを多孔質の型内に流し込み、溶液を吸収させて高密度に成形する操作(スリップキャスト)を、10Tの磁場中で行った。図1に示したように、磁場印加方向とスリップキャスト方向とを平衡にした。この成形体をアルゴン雰囲気中で、1950℃で2時間加熱して、配向性炭化ケイ素焼結体を得た。図2は、得られた配向性炭化ケイ素焼結体のX線回折測定結果を示したものである。

図2から、磁場印加方向に垂直な面(T)に2Hの(200)面、6Hの(102)面が、平行な面(S)に(100)面がきれいに配向し

た配向性炭化ケイ素焼結体が得られたことが確認された。

(比較例)

実施例と同様に調整したスラリーを、磁場を印加せずにスリップキャストを行ない、成形体を作製した。この成形体をアルゴン雰囲気中で、1950℃で2時間加熱して、炭化ケイ素焼結体を得た。得られた炭化ケイ素焼結体のX線回折測定結果を図3に示した。

図3から、磁場印加方向に垂直な面(T)、平行な面(S)ともに同様の回折線が見られ、得られた焼結体において炭化ケイ素は配向していないことが確認された。

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この発明によって、任意の方向に結晶配向し、かつ等軸粒からなる微細組織を有する新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法が提供される。

請求の範囲

1. 配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体。
2. 磁場の印加により配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする請求項 1 の配向性炭化ケイ素。
3. α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを 1 T 以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法。
4. α 型炭化ケイ素粒子の形状が、球状であることを特徴とする請求項 3 記載の配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法。

図 1

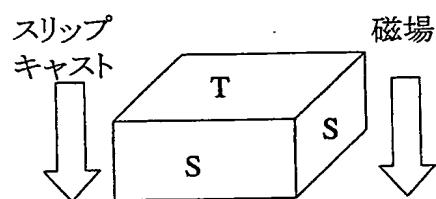


図 2

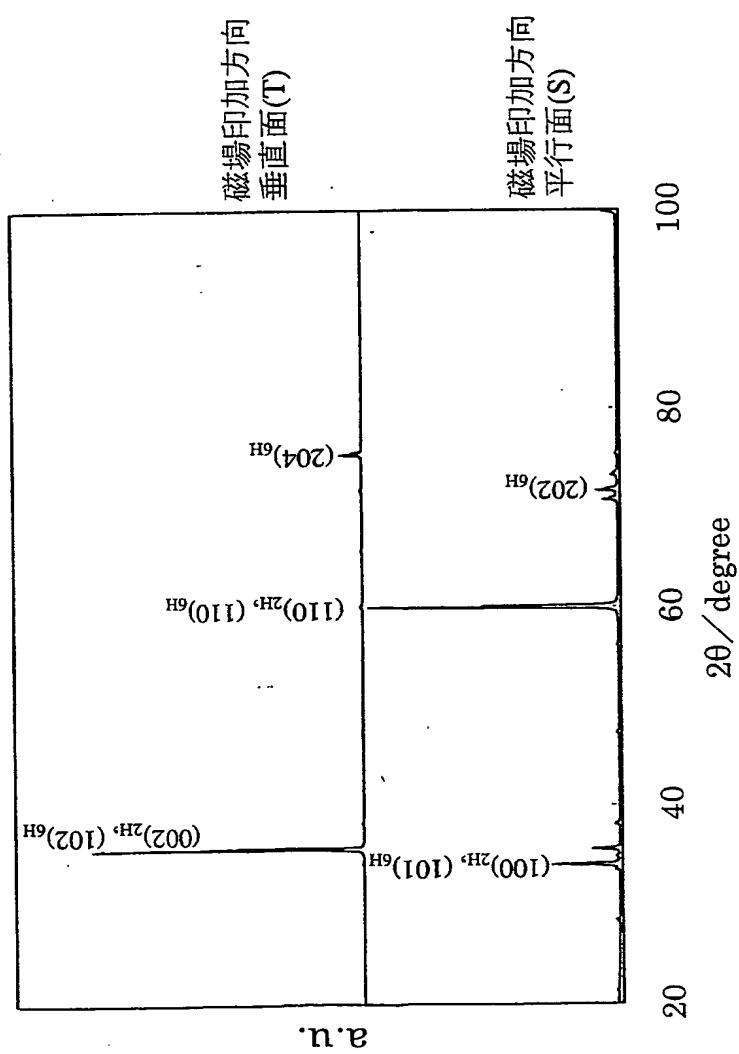
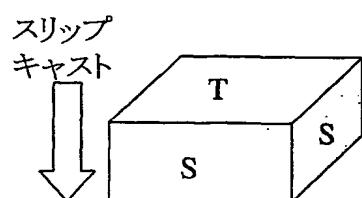
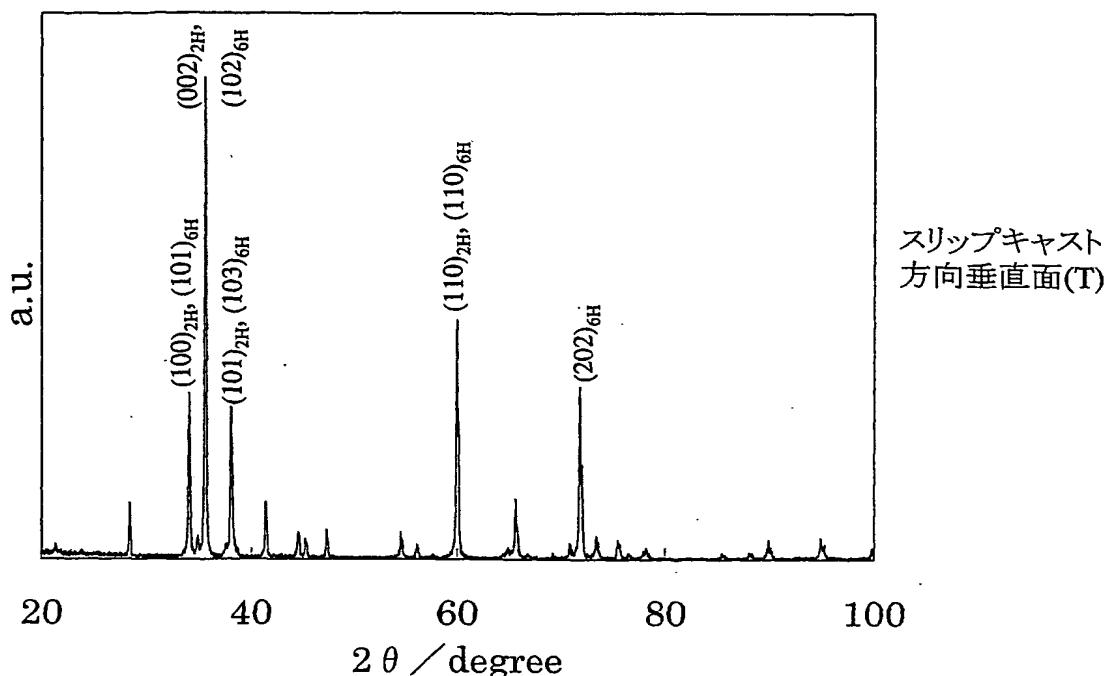


図 3



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11712

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C04B 35/565

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C04B 35/565

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

JICST科学技術文献ファイル（JOIS），[配合 and 磁場 and SiC]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-175870 A (株式会社日立製作所) 1997. 0 7. 08, 全文 & DE 19654182 A1	1
X	JP 63-95159 A (株式会社日立製作所) 1988. 0 4. 26, 特許請求の範囲、第4頁左下欄第8~17行 (ファミリーなし)	1
X	JP 11-79845 A (石川島播磨重工業株式会社) 199 9. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 10. 03	国際調査報告の発送日 04.11.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村守 宏文  4T 9729 電話番号 03-3581-1101 内線 6791

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11712

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	US 2002-45531 A1 (SUZUKI Toru et al.) 2002. 04. 18, 特許請求の範囲 & JP 2003-1 12974 A 特許請求の範囲 & JP 2002-1935 72 A 特許請求の範囲	1-4
Y	MICHAUD Bernard et al. Experimental Study of the Magnetic Orientation of Ceramic Fibers Material Transactions, JIM, 2000, Vol.41, No.8 pages 962 to 965	1-4
PA	JP 2003-95748 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-4